

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

19.10.99
REC'D 06 DEC 1999
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。 #5

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年10月19日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第297232号

出願人
Applicant(s):

チッソ石油化学株式会社
科学技術振興事業団
寺野 稔

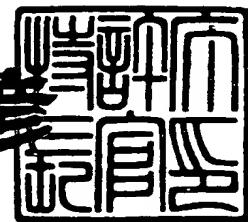
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆



出証番号 出証特平11-3079391

【書類名】 特許願

【整理番号】 987001

【提出日】 平成10年10月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F297/08

【発明の名称】 プロピレン・エチレンブロックコポリマー

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 石川県能美郡辰口町旭台1-50 大学宿舎A-35

【氏名】 寺野 稔

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区乙舳町10番2号

【氏名】 松川 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区乙舳町10番2号

【氏名】 佐竹 秀司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横須賀市田浦町4丁目30番201号

【氏名】 高橋 雅人

【特許出願人】

【識別番号】 596032100

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号

【氏名又は名称】 チッソ石油化学株式会社

【代表者】 新海 幹夫

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【住所又は居所】 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代表者】 中村 守孝

【特許出願人】

【識別番号】 595079342

【住所又は居所】 石川県能美郡辰口町旭台1-50 大学宿舎A-35

【氏名又は名称】 寺野 稔

【代理人】

【識別番号】 100090491

【郵便番号】 101

【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 三浦 良和

【電話番号】 03-5820-5771

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロピレン・エチレンブロックコポリマー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(a)～(b)の特徴を有するポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)を含んでなるプロピレン・エチレンブロックコポリマーであって、

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの重量平均分子量(M_w)が100,000以上であり、ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメント含有量が5重量%～100重量%未満であり、エチレン含有量が2～95重量%であることを特徴とするプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

(a) ポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントとが化学的に結合している。

(b) チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、ポリプロピレンセグメント及びポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントを合成する。

【請求項2】 プロピレン・エチレンブロックコポリマーの分子量分布(重量平均分子量(M_w)／数平均分子量(M_n))が3.5以上である請求項1に記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項3】 20℃キシレン抽出において、プロピレン・エチレンブロックコポリマーが50重量%以下のキシレン可溶分を含有する請求項1～2のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項4】 20℃キシレン抽出において、抽出前に対する抽出後のポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントの残存率が50重量%以上である請求項1～3のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項5】 20℃キシレン抽出において、抽出前に対する抽出後の全エチレン含有量の残存率が50重量%以上である請求項1～4のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項6】 プロピレン・エチレンブロックコポリマーのクロス分別クロマ

トグラフィー溶出終了温度が100～120℃である請求項1～5のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項7】 プロピレン・エチレンブロックコポリマーの融点(T_m)が135℃以上である請求項1～6のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項8】 プロピレン・エチレンブロックコポリマーの190℃におけるメルトテンションが1.0g以上である請求項1～7のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項9】 プロピレン・エチレンブロックコポリマーのPP部のガラス転移温度に基づく複素弾性率損失角正接($\tan \delta$)のピーク温度が-50～10℃である請求項1～8のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項10】 プロピレン・エチレンブロックコポリマーの150℃における貯蔵弾性率(E')が $(0.1 \sim 30) \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ である請求項1～9のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項11】 ポリプロピレン- b -ポリ(エチレン- c o-プロピレン)を含んでなるプロピレン・エチレンブロックコポリマーであって、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの重量平均分子量(M_w)が100,000以上であり、ポリ(エチレン- c o-プロピレン)セグメント含有量が5重量%～100重量%未満であり、エチレン含有量が2～95重量%であり、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの分子量分布(重量平均分子量(M_w)/数平均分子量(M_n))が3.5以上であり、20℃キシレン抽出において、プロピレン・エチレンブロックコポリマーが50重量%以下のキシレン可溶分を含有し、抽出前に対する抽出後のポリ(エチレン- c o-プロピレン)セグメントの残存率が50重量%以上であることを特徴とするプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項12】 20℃キシレン抽出において、抽出前に対する抽出後の全エチレン含有量の残存率が50重量%以上である請求項11に記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項13】 プロピレン・エチレンブロックコポリマーのクロス分別クロマトグラフィー溶出終了温度が100～120℃である請求項11～12のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項14】 プロピレン・エチレンブロックコポリマーの融点(T_m)が135℃以上である請求項11～13のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項15】 プロピレン・エチレンブロックコポリマーの190℃におけるメルトテンションが1.0g以上である請求項11～14のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項16】 プロピレン・エチレンブロックコポリマーのPP部のガラス転移温度に基づく複素弾性率損失角正接($\tan \delta$)のピーク温度が-50～10℃である請求項11～15のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【請求項17】 プロピレン・エチレンブロックコポリマーの150℃における貯蔵弾性率(E')が $(0.1 \sim 30) \times 10^7$ dyne/cm²である請求項11～16のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なポリプロピレン系ブロックコポリマーであって、ポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントとが化学的に結合しているポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)からなるプロピレン・エチレンブロックコポリマーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレン樹脂は比較的に安価で、優れた熱的および機械的強度を有することから今日では多岐の分野にわたり使用されている。しかし、一般にプロピレンホモポリマーは高い剛性を有する反面、透明性、耐衝撃性、特に低温における耐衝撃性が劣っている。

【0003】

ポリプロピレンホモポリマーの透明性を向上させたものとして、プロピレンと少量の α -オレフィンを共重合させた、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体が家電、日用品をはじめとして各産業分野に広く採用されている。これらの従来から採用されているプロピレン系ランダム共重合体は、透明性は優れる反面、ホモポリマーに比較して耐衝撃性の向上はなく、そのうえ耐熱性が大きく劣り使用温度の制約を受けるために、それらの利用範囲は制約をうけている。

【0004】

プロピレンホモポリマーの低温における耐衝撃性を向上させたものとして、まず最初にプロピレンホモポリマー成分を生成し、次いでエチレン-プロピレンランダム共重合体を生成させて導入したプロピレン系ブロック共重合体が自動車、家電、日用品をはじめとして各産業分野に広く採用されている。

【0005】

これらの従来から採用されているプロピレン系ブロック共重合体は、耐衝撃性に優れる反面、ホモポリマーに比較して透明性が大きく劣り、衝撃を受けた場合に著しい白化が起こる。

このプロピレン系ブロック共重合体の衝撃白化の欠点を改良する方法としては、これまで共重合体中のエチレンの含有量を増やす方法や、プロピレン系ブロック共重合体にポリエチレンを添加する方法が提案されている。いずれの方法も衝撃白化性を改良するには優れた方法であるが、同時に製品の透明性が低下する。

【0006】

また、特開平5-331327号公報に見られるようにプロピレン系ブロック共重合体においてプロピレンホモポリマー成分とエチレン-プロピレンランダム共重合体成分の極限粘度の比率のみを規定したポリマー組成物の提案や、特開平6-145268号公報に見られるようにプロピレンホモポリマー成分の極限粘度とエチレン-プロピレン共重合体成分の極限粘度の比率およびエチレン-プロピレンランダム共重合成分のエチレン含有量を規定した提案がなされている。

しかしながら、上記のポリマー組成物の射出成形品について衝撃試験、白化試験や透明性の指標であるヘイズを測定した結果、従来のプロピレン系ブロック共

重合体と比較して改善はみられるものの充分満足できるレベルに達していない。

【0007】

また、特開昭56-72042、特開昭57-63350号公報に見られるように少量のエチレンを含有したエチレン-プロピレン共重合体とエチレン-プロピレンブロック共重合体をブレンドしてなるポリオレフィン樹脂組成物が提案されているが、ブレンド工程を必要とするため経済的な面や最終製品における各成分の分散性不良による性能低下等の課題を有する。

【0008】

特開平8-92338、特開平9-87343号公報にはポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントとが化学的に結合したポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)とその製造方法が記載されており、数平均分子量(M_n)が11,000~20,000で、分子量分布(重量平均分子量(M_w) / 数平均分子量(M_n))が3.3~3.8、エチレン含有量が26モル%のものが記載されている。

しかしながら、このようなものは重量平均分子量が低く、汎用成形品を製造するには不適当である。

【0009】

特開平9-241334にはブロック共重合体の極限粘度[η]0.8、ブロックコポリマーセグメント含有量34重量%、ブロックコポリマーセグメント中のエチレン含有量40重量%のものが開示されている。

しかしながら、このものはやはり、分子量が80,000程度と低く、汎用成形品を製造するには十分ではない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、分子量が100,000以上で、汎用成形品を製造することに適し、機械的物性、耐衝撃性、熱的物性、透明性、成形性等のバランスの優れたプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、プロピレン-エチレンブロック共重合体の各種物性、成形性に及ぼす要因について鋭意研究した。その結果、従来技術でブロックコポリマーと称しているものはポリプロピレンとポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)とがブレンドの状態で存在しているのに対して、本発明におけるプロピレン・エチレンブロックコポリマーはポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントとが化学的に結合した、高分子化学で定義されているような真のブロックコポリマーを含有する共重合体であり、しかも重量平均分子量が十分に大きく、汎用成形品を成形できる物であること、得られた成形品は機械的物性、耐衝撃性、熱的物性、透明性、加工時の物性等のバランスが優れていることを見いだし、本発明を完成した。

【0012】

すなわち本発明の第1は、下記(a)～(b)の特徴を有するポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)を含んでなるプロピレン・エチレンブロックコポリマーであって、

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの重量平均分子量(M_w)が100,000以上であり、ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメント含有量が5重量%～100重量%未満であり、エチレン含有量が2～95重量%であることを特徴とするプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

(a) ポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントとが化学的に結合している。

(b) チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、ポリプロピレンセグメント及びポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントを合成する。

本発明の第2は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの分子量分布(重量平均分子量(M_w)／数平均分子量(M_n))が3.5以上である本発明の第1に記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第3は、20℃キシレン抽出において、プロピレン・エチレンブロックコポリマーが50重量%以下のキシレン可溶分を含有する本発明の第1～2の

いづれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第4は、20℃キシレン抽出において、抽出前に対する抽出後のポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントの残存率が50重量%以上である本発明の第1~3のいづれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第5は、20℃キシレン抽出において、抽出前に対する抽出後の全エチレン含有量の残存率が50重量%以上である本発明の第1~4のいづれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第6は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーのクロス分別クロマトグラフィー溶出終了温度が100~120℃である本発明の第1~5のいづれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第7は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの融点(T_m)が135℃以上である本発明の第1~6のいづれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第8は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの190℃におけるメルトテンションが1.0g以上である本発明の第1~7のいづれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第9は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーのPP部のガラス転移温度に基づく複素弾性率損失角正接($\tan \delta$)のピーク温度が-50~10℃である本発明の第1~8のいづれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第10は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの150℃における貯蔵弾性率(E')が $(0.1 \sim 30) \times 10^7$ dyne/cm²である本発明の第1~9のいづれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第11は、ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)を含んでなるプロピレン・エチレンブロックコポリマーであって、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの重量平均分子量(M_w)が100,000以上であり、ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメント含有量が5

重量%～100重量%未満であり、エチレン含有量が2～95重量%であり、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの分子量分布（重量平均分子量（M_w）／数平均分子量（M_n））が3.5以上であり、20℃キシレン抽出において、プロピレン・エチレンブロックコポリマーが50重量%以下のキシレン可溶分を含有し、抽出前に対する抽出後のポリ（エチレン-コ-プロピレン）セグメントの残存率が50重量%以上であることを特徴とするプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第12は、20℃キシレン抽出において、抽出前に対する抽出後の全エチレン含有量の残存率が50重量%以上である本発明の第11に記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第13は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーのクロス分別クロマトグラフィー溶出終了温度が100～120℃である本発明の第11～12のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第14は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの融点（T_m）が135℃以上である本発明の第11～13のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第15は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの190℃におけるメルトテンションが1.0g以上である本発明の第11～14のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第16は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーのPP部のガラス転移温度に基づく複素弾性率損失角正接（tan δ）のピーク温度が-50～10℃である本発明の第11～15のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第17は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの150℃における貯蔵弾性率（E'）が（0.1～30）×10⁷dynes/cm²である本発明の第11～16のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明では、ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）で表されるブロックコポリマー中のポリプロピレン部分（ポリプロピレンで示される部分）をポリプロピレンセグメントといい、コポリマー部分（-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）で示される部分）をポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントといい、プロピレン単独重合体をポリプロピレンと、エチレン-プロピレン共重合体をポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）という。

本発明では、ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントとが化学的に結合（共有結合）した真のブロック共重合体をポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）といい、用語に混乱を生じない範囲で、単にブロックコポリマーと略称する。

また、製造されたポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）は、ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を含む生成ポリマー全体をいう。

【0014】

本発明は、チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフイン重合触媒の存在下に、管型重合反応器を使用して短時間で所定量のポリプロピレンセグメントを合成した後、直ちに後流で短時間で所定量のポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントを合成することにより、ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントとが化学的に結合（共有結合）しているポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を含んでなるプロピレン・エチレンブロックコポリマーであって、重量平均分子量（M_w）が100,000以上であり、ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメント含有量が5重量%～100重量%未満であり、かつエチレン含有量が2～95重量%であるプロピレン・エチレンブロックコポリマーに関するものである。

【0015】

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーの重量平均分子量（M_w）は、最終的な成形品の剛性、引張り強度、引張伸び、耐衝撃性に作用するため、M_w≥100,000であることが好ましく、さらに好ましくはM_w≥180,

000、特に好ましくは $M_w \geq 280,000$ である。分子量の上限は特に限定はないが、実用的には、数百万程度である。

【0016】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの分子量分布 (M_w/M_n) は1.5以下、3.5以上、好ましくは4.0以上である。

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーはポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントとが化学的に結合している割合が高いので、プロピレン・エチレンブロックコポリマー全体としての相溶性が良好であり、分子量分布を広く取ることが可能であり、従来の各種の成形機を使用して成形することができる。

しかし、分子量分布が上記範囲より過大になると得られる成形体の透明性と難白化性が低下し、また分子量分布が過小になると溶融時の流動性が悪くなり、成形性に問題が生じる。

【0017】

プロピレン・エチレンブロックコポリマー中のポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントの含有量は、最終的な成形体の諸物性に影響を与え、特に過小の場合には、耐衝撃性が低下し、一方過大の場合には剛性、引張り強度が低下する。ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントの含有量は、5重量%～100重量%未満、好ましくは10～95重量%、特に好ましくは10～90重量%である。

【0018】

プロピレン・エチレンブロックコポリマー中のエチレン含有量は2～95重量%、好ましくは5～90重量%、さらに好ましくは5～80重量%、特に好ましくは10～70重量%である。

エチレン含有量も最終的な成形体の諸物性に影響を与え、少なくなると、耐衝撃性が低下し、多くなると透明性が低下する傾向にある。

【0019】

また、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーは、チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有

機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に重合されたものであり、ポリプロピレンセグメントはプロピレンの1-3付加及び1-2付加欠陥を実質的に有しないものである。

【0020】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの20℃キシレン抽出による可溶分も最終的な成形体の諸物性に影響を与える。

20℃キシレン可溶分は50重量%以下、好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下である。

特に、過大の場合には、剛性、耐衝撃性、引張り強度、引張り伸びが低下するうえ、成形時の金型離型性が低下して、さらに成形品のべたつきが発生するためには好ましくない。

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーはポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントとが化学的に結合している割合が高いので、20℃キシレン可溶分が少ない。

また、20℃キシレン不溶分、即ち、抽出残分中のポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメント及びエチレン含有率があまり変わらないことが特徴である。

抽出残分中のポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントの残存率(抽出後/抽出前)は、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であり、90重量%以上とすることもできる。

また、抽出残分中の全エチレン含有率の残存率(抽出後/抽出前)は、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であり、90重量%以上とすることもできる。

【0021】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーのクロス分別クロマトグラフィー溶出終了温度は100~120℃、好ましくは105~120℃である。

【0022】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーをカラムに担持し、担持したポリマーを溶媒オルトジクロルベンゼン(ODCB)により、昇温溶出分別(TREF

)を行うと、結晶性が低く融点の低い成分から溶離し、順次結晶性が高く融点の高い成分が溶離してくる。

各溶出温度幅（例えば2°C刻み）で溶出した各フラクションの重量平均分子量をGPCにより測定して、溶出温度変化による易溶解成分（即ちゴム成分）から難溶解成分（即ち結晶成分）と、GPCによる重量平均分子量による分布と、それらの量の関係を得ることができる。さらに必要であれば赤外分光光度計等によりエチレン／プロピレン組成比も見ることができる。

クロス分別クロマトグラフィーによれば、従来のブロックコポリマーやポリマーブレンドでは、多成分の混合物のために分子量－溶出温度データを鳥瞰図もしくは等高線微分でみると、ゴム成分と結晶成分とが分離して観測される（2種類の混合物であれば、2分布に分離されて観測される。）。

これに対して、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーでは、低溶出温度から高溶出温度まで、单一の分布（もしくは連続的な2様分布）を持って検出され、さらに、溶出終了温度が低温側にシフトする。この結果、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーは单一成分であることを示唆している。

【0023】

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーはポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）セグメントとが化学的に結合している割合が高いので、高分子量溶出分中のエチレン含有量と低分子量溶出分中のエチレン含有量が近似している。この結果、プロピレン・エチレンブロックコポリマー全体としての均一性が良好であり、優れた物性バランスを与える。

【0024】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの融点（結晶融解ピーク温度） T_m は135°C以上、好ましくは140°C以上、特に好ましくは150°C以上である。

。

T_m が高くなると機械的、熱的強度が高くなる傾向にある。

T_m が135°C未満では成形品のべたつきが発生するために好ましくない。

【0025】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーのメルトフローレート（MFR：温

度230℃、荷重2.16kgfにおける、径2.095mm、長さ8mmのノズルからの10分間の溶融樹脂の吐出量g)は、0.1~1,000、好ましくは0.5~500である。

上記範囲より小さすぎると流動性が低下し、大きすぎる場合には機械的強度が低下する。

【0026】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーのメルトテンションは190℃、キャピラリー径2.095mm、押し出し速度20mm/min、巻き取り速度40rpmで、1.0g以上、好ましくは1.5g以上、特に好ましくは2.0g以上であり、測定不能なほど高く(即ち、切れない)好ましいものも得られる。

【0027】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーのPP部のガラス転移温度に基づく複素弾性率損失角正接(tan δ)のピーク温度は-50~10℃、好ましくは-40~8℃であり、さらに好ましくは-30~6℃である。

上記tan δピーク温度が10℃以上になると透明性、難白化性が低下する。

従来のプロピレン・エチレンブロックコポリマーでは、プロピレン・エチレンコポリマーの-50℃付近のtan δピークが明瞭なピークとなって低温側に現れ、ポリプロピレンの0℃付近のガラス転移温度のtan δピークが明瞭なピークとなって高温側に現れ、両ピークの谷間が明瞭である。

これに対して、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーではプロピレン・エチレンコポリマーセグメントによる低温側のtan δピークは上記従来のプロピレン・エチレンコポリマーのそれよりも高温側に移動し、ポリプロピレンセグメントによる高温側のtan δピークは上記従来のポリプロピレンのそれよりも低温側に移動し、両ピークの谷間が不明瞭になる。

この結果、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーでは、従来のものと異なり、ポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-co-プロピレン)セグメントとが化学的に結合していることが示唆される。

【0028】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの150℃における貯蔵弾性率(E

’) は $(0.1 \sim 30) \times 10^7$ dyne/cm²、好ましくは $(0.2 \sim 25) \times 10^7$ dyne/cm²、特に好ましくは $(0.3 \sim 20) \times 10^7$ である。

上記 E' が 0.1×10^7 dyne/cm² 未満では耐熱性が低下し、 30×10^7 dyne/cm² を超えると耐衝撃性が低下する。

E' は、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーではプロピレン・エチレンコポリマーセグメントの量が増加するにつれて、ほぼ直線的に減少する。即ち、加成性が見られる。

従来のプロピレン・エチレンブロックコポリマーでは、柔軟な材料を得るために、プロピレン・エチレンコポリマー量を増加させることで対応するが、更に柔軟さが必要な場合には各種のエラストマーをブレンドする。しかし、ブレンドでは必ずしも十分な分散が得られない。プロピレン・エチレンブロックコポリマーにエラストマーをブレンドする場合、エラストマー量が少ないと、硬いポリプロピレン相がマトリックス構造をとり、エラストマー相がドメイン構造をとるが、エラストマー量が多くなると、層構造が逆転し、柔らかなエラストマー相がマトリックス構造をとり、硬いポリプロピレン相がドメイン構造をとるようになるので、E' は急激に低下する。即ち、加成性が見られない。

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーではコポリマー量が 90% 近くに増加しても、E' の急激な低下は起こらない。

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーでは硬い物から柔軟なものまで、単一の製造品で対処することができるので、ブレンド工程が不要であり、製造段階でミクロ分散しているので分散の良好なものが得られ、所望の E' を有するプロピレン・エチレンブロックコポリマーを設計することが容易である。

このように、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーでは、ポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-c o-プロピレン)セグメントとが化学的に結合(共有結合)していることが示唆される。

本発明では、所望の E' を有するプロピレン・エチレンブロックコポリマーを、上記直線関係を利用して容易に設計することができる。

【0029】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの曲げ弾性率は 50 ~ 1, 400 M

Pa、好ましくは50~1, 300 MPa、特に好ましくは100~1, 200 MPaである。

上記範囲より小さすぎると耐熱性が低下し、大きすぎる場合には衝撃強度が不足する。

【0030】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの引張降伏強度は5~40 MPa、好ましくは5~35 MPa、特に好ましくは5~30 MPaである。

上記範囲より小さすぎる場合には耐熱性が低下し、大きすぎる場合には衝撃強度が不足する。

【0031】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの破断伸びは100%以上、好ましくは200%以上、特に好ましくは300%以上である。

上記範囲より小さすぎる場合には材料の強度不足となる。

【0032】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの-20℃におけるアイソット衝撃値は1.5 kJ/m²以上、好ましくは2.0 kJ/m²以上、特に好ましくは2.5 kJ/m²以上である。

上記範囲より小さすぎる場合には低温衝撃強度が不足する。

【0033】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーのヘイズは90%以下、好ましくは85%以下、特に好ましくは80%以下である。

上記範囲を超える場合には透明性が低下する。

【0034】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの透明度は15%以上、好ましくは20%以上、特に好ましくは25%以上である。

上記範囲より小さ過ぎる場合には透視性が悪くなる。

【0035】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの300%引張り時の白化度は、目視して認められないものがよく、特に500%引張り時の白化度が目視して認め

られないものがよい。

【0036】

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの荷重落下時における衝撃白化径が10mm以下、好ましくは1mm以下、特に好ましくは認められないものがよい。

【0037】

上記のポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)は、特開平9-87343号公報に例示してあるような管式連続重合装置を用いて、チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分とトリエチルアルミニウムのような有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、必要に応じて電子供与性化合物を添加して、初めにポリプロピレンセグメントを短い滞留時間、重合領域(R1)で合成したのち、その後流にある重合領域(R2)で直ちにポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントが合成されるので、ポリプロピレンセグメントにポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントが化学結合した、真のブロックコポリマーが得られる。

【0038】

本発明においては、本発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帶電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤などの各種添加剤、さらには種々の合成樹脂等を、単独で又は二種以上を混合して配合することができる。また、成形用のペレットにする方法としては、本発明の難白化性透明ポリプロピレン系樹脂および、必要に応じて添加剤の所定量を、リボンブレンダー、タンブラー-ミキサー、ヘンシェルミキサー(商品名)、スーパーミキサーなどで攪拌混合し、ロール、バンバリミキサー、押出機などで溶融混練ペレタイズする方法を挙げることができる。

【0039】

このようにして得られた本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーは、射出成形、圧縮成形、真空成形、ブロー成形、押出成形、フィルム成形、シート成形、紡糸することができ、得られた成形品は、透明性、難白化性、引張り強

度、引張り伸び、耐熱性のバランスに優れ、自動車内装材、家電製品、日用品、各種容器などに適した成形品となる。

【0040】

本発明の樹脂から得られた成形品は、曲げ弾性率が50~1,400、好ましくは50~1,300 MPaのものである。

本発明の樹脂から得られた成形品は、引張強度が5~40、好ましくは5~35 MPaのものである。

本発明の樹脂から得られた成形品は、破断伸びが100%以上、好ましくは200%以上のものである。

本発明の樹脂から得られた成形品は、アイゾット衝撃強度が1.5 kJ/m²以上、好ましくは2.0 kJ/m²のものである。

本発明の樹脂から得られた成形品は、ヘイズが90%以下、好ましくは85%以下のものである。

本発明の樹脂から得られた成形品は、透明度が15%以上、好ましくは20%以上のものである。

本発明の樹脂から得られた成形品は、引張り白化がないものが好ましい。

本発明の樹脂から得られた成形品は、衝撃白化径が10mm以下、好ましくはないものである。

【0041】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例および比較例で用いた評価方法は次の方法によった。

(1) 重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)：試料を135℃でオルトジクロロベンゼンに溶解させ、GPC装置 (SSC7100 センシュウ化学製) を用いて測定した。分子量分布 (M_w/M_n) は、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) から常法により求めた。

(2) エチレン含有量 (重量%)：エチレン含有率が既知の各種の重合タイプのコポリマー、及びポリプロピレンとポリエチレンとの種々の混合比のサンプルを

使用して、赤外線吸収（IR）スペクトル法及び核磁気共鳴（NMR）スペクトル法による、重合タイプ、エチレン含有率別の多数の検量線を作成して、上記検量線の適切なものを使用して、常法の吸収帯を使用して面積吸光度、又は線吸収度によりエチレン含有率を測定した。

コポリマー部のエチレン含有率（EL：重量%）は次式により換算する。

$$EL(\text{重量\%}) = \text{全エチレン含有率(重量\%)} \times 100 / C0\text{含有率}$$

（上式でC0含有率（重量%）はコポリマー部重合量×100／（ポリプロピレン部の重合量+コポリマー部重合量）で表される。）

なお、ポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）セグメント含有量（C0含有率）は試料の単位重量当たりのポリプロピレンセグメント部の融解潜熱量を、アイソタクチックポリプロピレンのみの融解潜熱量（113J/g）と比較しても得られる。ただし、全エチレン含有率によっても、ポリマーの種類によっても検量線が異なるので、上記全エチレン含有率の測定と同様に、全エチレン含有率の範囲毎、重合の種類毎により多数の検量線を用意しておき、場合によっては試料を溶剤分離して、抽出分、残分について測定し、求めることもできる。

上記ポリプロピレンセグメント部の融解潜熱量の測定方法は下記による。

装置：DSC（パーキンエルマー社製DSC-7型）

昇温速度10°C/分で200°C迄昇温し、10分間保持した後、降温速度10°C/分で-100°Cまで降温し、10分間保持して、熱履歴を一定にした後、10°C/分で200°C迄昇温し融解曲線を得て、温度130～175°C迄のピークをポリプロピレンセグメント部の融解潜熱量とした。

（3）20°Cキシレン抽出量（重量%）：1リットルビーカーに試料0.1g、キシレン200mlを加え、室温で5時間攪拌後、テフロン製メンプランフィルターで濾過し、濾残を70°C、12時間減圧乾燥して秤量し、抽出量を求める。抽出残分を抽残と略すことがある。

また、抽残のコポリマー含有率及びエチレン含有率（全エチレン含有率を意味する）が測定される。

（4）ヘイズ及び透明度：ASTM D1003に準拠し、厚さ0.5mm、200°C溶融プレス成形シートを東洋精機（株）社製ヘイズガードプラスを用いて

測定した。

(5) 引張強度及び伸び：J I S K 6 7 5 8 に準拠し、引っ張り速度 5 0 m m 分で測定した。

(6) 曲げ弾性率：J I S K 6 7 5 8 に準拠し、曲げ速度 1 m m / 分、支点間距離 3 0 m m で測定した。

(7) アイソット衝撃強度：J I S K 6 7 5 8 に準拠し、- 4 0 °C、- 2 0 °C、2 3 °C の各温度で、特に- 2 0 °C で、4 0 k g 荷重で測定した。

(8) 引張り白化：引張試験において 3 0 0 % 引張り時のテストピースの白化度を目視で評価した。

評価結果 ○：白化なし、△：わずかに白化、×：著しく白化。

(9) 衝撃白化：上記条件で調製した 3 0 × 3 0 × 1. 5 m m の平板状のサンプルをデュポン衝撃試験機（東洋精機製）を用い、下記の条件で荷重を落とし、その衝撃により平板に生じる白化点の直径を測定した。

撃芯先端 0. 6 3 5 c m R

受け台 3. 0 0 c m Φ

荷重 5 0 0 g

荷重落下高さ 5 0 0 c m

(10) M F R (g) : A S T M D 1 2 3 8 に準拠して、2 3 0 °C、2. 1 6 k g 荷重における 1 0 分間における樹脂の押出量。

(11) $\tan \delta$ 及び E'

動的粘弾性の温度依存性により測定した。

装置：レオロジー（株）社製 D V E - V 4 - F T

試料作製：プレスシート（2 0 0 °C 溶融、1 8 °C 冷却）

試料サイズ：幅 5 m m 、厚み 0. 2 m m

測定周波数：1 0 H z

測定モード：引っ張り

歪み：0. 0 5 %

昇温速度：3 °C / 分

(12) クロス分別クロマトグラフィー (C F C) による溶出終了温度の測定

装置：ダイヤインスツルメンツ（株）社製CFC T-150A

溶媒：ODCB

コーティング条件：降温時間270分（135→0℃）、降温時間30分（0℃）

測定開始温度：0℃

ポリマー濃度：4mg/ml

溶出区分：2℃

（13）メルトテンション

東洋精機（株）社製メルトテンションテスターを使用して、樹脂加熱温度190℃、キャピラリー径2.095mm、押し出し速度20mm/20min、巻き取り速度40rpmで行った。

【0042】

[実施例1～8]

[プロピレン・エチレンブロックコポリマーの製造]

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーは、例示として、図9に示す方法により製造されたが、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーはこの製造方法により限定されるものではない。

実施例に用いた本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーは、チタン担持型塩素含有マグネシウム触媒を使用して下記のようにして製造した。

＜予備処理＞ 容器Aにトルエン、トリエチルアルミニウムトルエン溶液（東ソー・アクゾ（株）社製）、必要に応じて有機ケイ素化合物のような電子供与性化合物、チタン担持型塩素含有マグネシウム触媒（東邦チタニウム（株）社製「THC-C触媒」）を収容し、30℃で3分間予め混合接触させた。このときのA1/Tiモル比は例えば3、Si/Tiモル比は例えば1である。

＜重合＞ 容器Bにはトルエン、トリエチルアルミニウムトルエン溶液及びプロピレンを収容し、容器Cにはトルエン、エチレン及びプロピレン混合物を収容し、容器B及びCの温度を30℃に保った。また、容器Dにはイソプロピルアルコールを収容し、温度を15℃に保った。

さらに、重合領域aおよびbの温度を25℃に保ち、それぞれの領域における

反応マスの滞留時間が0.3秒になるように容器A～Cを窒素で加圧し、重合を行い、容器Aの触媒を所定量流出させた時点で重合を終了させた。

重合終了後、容器Dより生成物を抜き出し、35%塩酸溶液を加え、24時間攪拌した後、生成ポリマーを濾過し、イソプロピルアルコール1リットルで3回、ついで1リットルのイオン交換水で3回洗浄後、濾過し、60℃で8時間減圧乾燥して目的とするブロックコポリマーのパウダーを得た。

生成したプロピレン・エチレンブロックコポリマーの物性を表1の(a)から(h)に示す。

【0043】

[比較例1～6]

比較例では、以下のものを使用した（いずれもチッソ石油化学（株）製である）。それらの物性を表1に示す。

- (i) 結晶性プロピレン単独重合体
- (j) プロピレン・エチレンランダム共重合体：エチレン含有量2.5重量%
- (k) プロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体：エチレン含有量3.1重量%、ブテン含有量2.5重量%
- (l) 従来のプロピレン・エチレンブロック共重合体：ポリプロピレン部86重量%重合後、コポリマー部14重量%重合したもの
- (m) 従来のプロピレン・エチレンブロック共重合体：ポリプロピレン部81%重合後、コポリマー部19%重合したもの
- (n) ランダムーブロック共重合体：エチレン含有量1.5重量%のプロピレン・エチレンランダム共重合体88重量%を重合した後、プロピレン・エチレンランダム共重合体12重量%を重合した（なお後者のプロピレン・エチレンランダム共重合体12重量%中のエチレン含有量は45重量%である）。

【0044】

[成形品の物性]

実施例1～8及び比較例1～6で得られた樹脂のパウダー30gにフェノール系熱安定剤0.03g、ステアリン酸カルシウム0.03gを加えて、混合機（ミクロ型S-3透視式混合器、筒井理化化学機械（株）製）を用いて、室温下に

10分混合し、混合物を小型混練押出機（C S I - マックスミキシングエクストルーダー；型式194AV東洋精機（株））用いて、シリンダーおよびダイス温度200°Cで混練し、ペレット化した。

【0045】

上記のようにして得られたペレットを小型射出成形機（C S - ミニマックス・モールダー、型式C S - 183MMX、東洋精機（株）製）を使用して溶融温度200°C、回転数200r p m、金型温度18°Cで小型テストピースを作製した。（図1参照）テストピースにおいては、湿度50%、室温23°Cの恒温室内で72時間状態調節した。

得られたテストピースについて前記の方法に基づき物性値を測定し、外観の評価をおこなった。その結果を表1に示した。

実施例と比較例では、それぞれ樹脂を単独使用したが、実施例の成形品の方が全体に物性バランスが優れており、特に、透明度、引張白化、衝撃白化径、破断伸び等の点で優れていた。

【0046】

【表1】

CO: 本發明のアリル・エチル・オクチドリマー中のポリ(イソブチル- α -コ-ビニル)セグメントの含有率(重量%)、又は、

分子量分布 XLSol : 20°C 溶け出し可溶分(重量%)
MFR : 230°C, 2.16kg 带重時の溶融樹脂吐出量 (g/10min)
Mw/Mn : 重均分子量/Mn
Mw : 重均分子量
Mn : 組成分子量
Tg : 結晶化-融解温度
Tm : 熔融温度
Tc : 100°C における熱的流動性
E' : 150°C の貯蔵剛性

（MIPa）の引張強度は、引張試験機（ASTM D-638）による引張試験結果より算出した。

衝撃強度 : 172 kJ/m^2 (20°C) NB: 破壊せん

*1: エレシ3.1重量%含有
*2: 重油燃焼炉
*3: ブレンド2.5重量%含有
*4: 1900°C 水素ガス中
*5: リード-錫
*6: 0.9

【0047】

【発明の効果】

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを単独で使用して、高い透

明性、難白化性を示しながら、引張り強度、引張り伸び、耐衝撃性、耐熱性のバランスに優れた成形品が得られた。

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーは、射出成形、圧縮成形、真空成形、ブロー成形、押出成形、フィルム成形、シート成形、紡糸することができ、得られた成形品は、透明性、難白化性、引張り強度、引張り伸び、耐熱性のバランスに優れ、自動車内装材、家電製品、日用品、各種容器などに適した成形品となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

各種物性測定用小型テストピースの寸法を示す図である。

- (1) は引張試験用サンプルを示す。
- (2) は曲げ試験用サンプルを示す。
- (3) はアイソット試験用サンプルを示す。
- (4) は試験用プレートを示す。

【図2】

実施例2で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

【図3】

実施例5で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

【図4】

実施例6で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

【図5】

比較例1で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

【図6】

比較例3で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

【図7】

比較例5で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

【図8】

比較例6で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

各動的粘弾性の測定結果を示す図で、左縦軸は貯蔵弾性率（E'）○印と損失弾性率（E''）□印を、右縦軸は複素弾性率損失角正接（tan δ）△印を、横軸は温度を示す。

【図9】

本発明における重合方法を示すフローシートである。

【符号の説明】

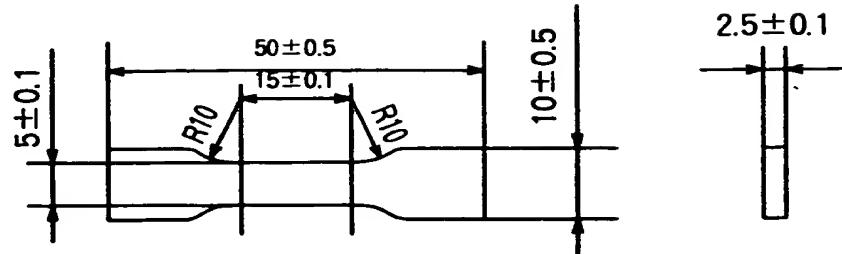
A、B、C、D 容器

a、b 重合領域

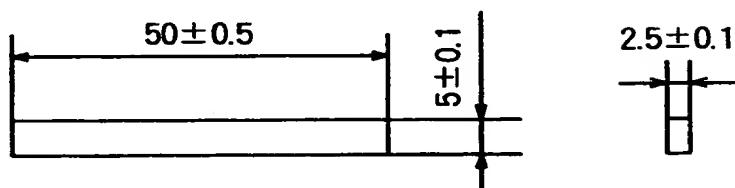
【書類名】 図面

【図1】

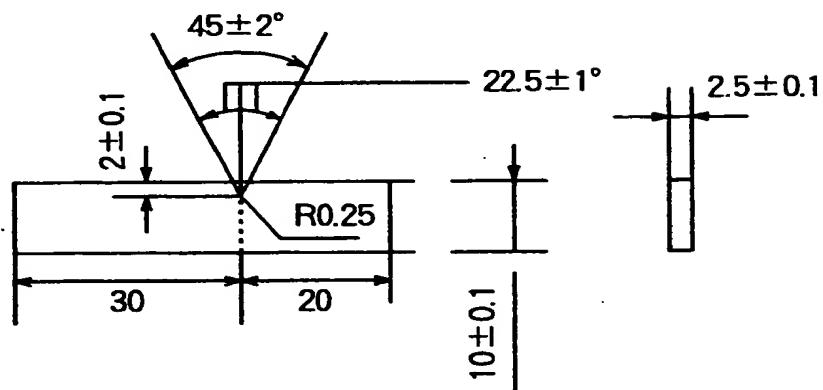
(1)引張試験用サンプル



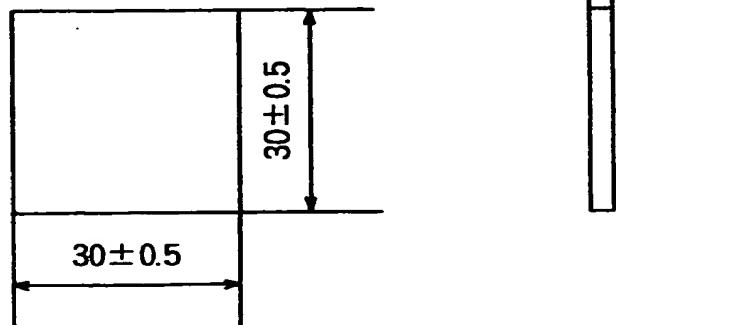
(2)曲げ試験用サンプル



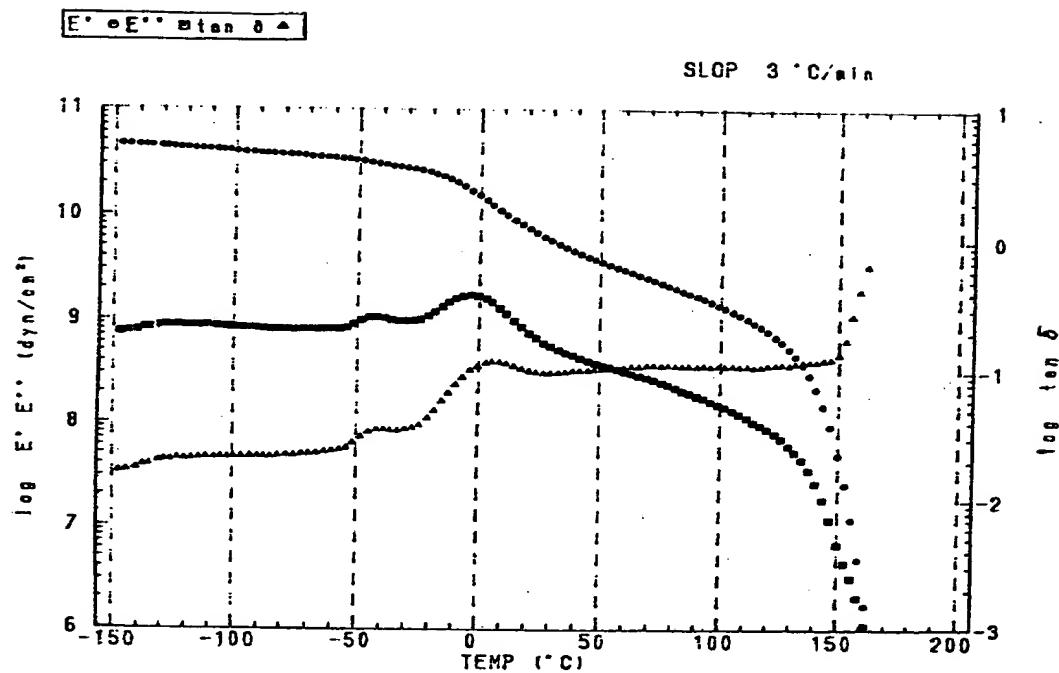
(3)アイゾット試験用サンプル



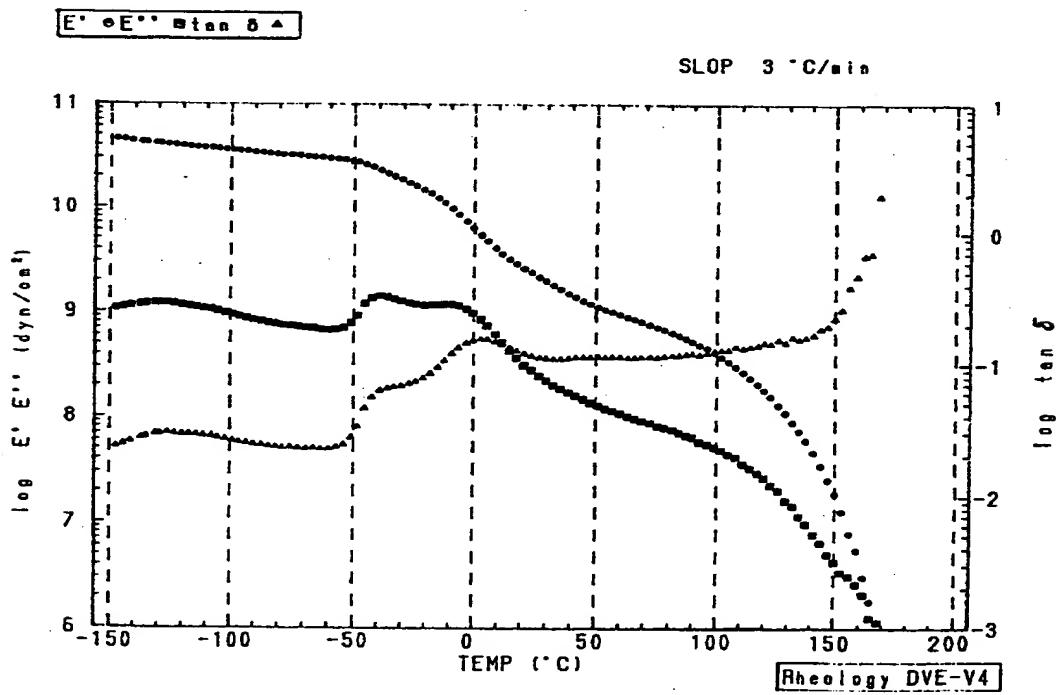
(4)試験用プレート



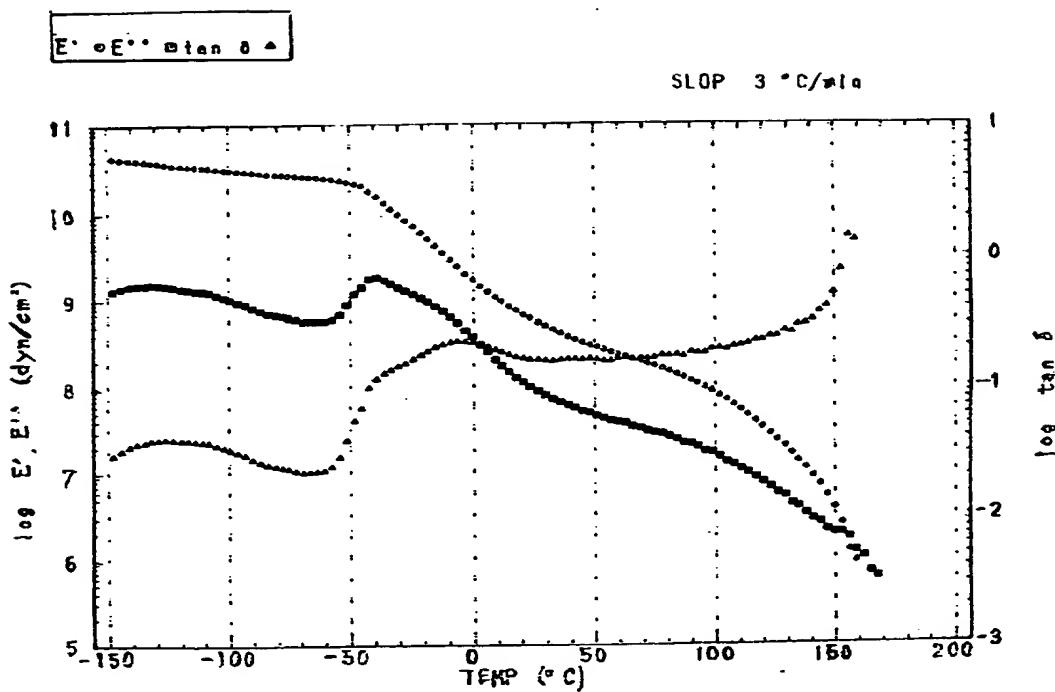
【図2】



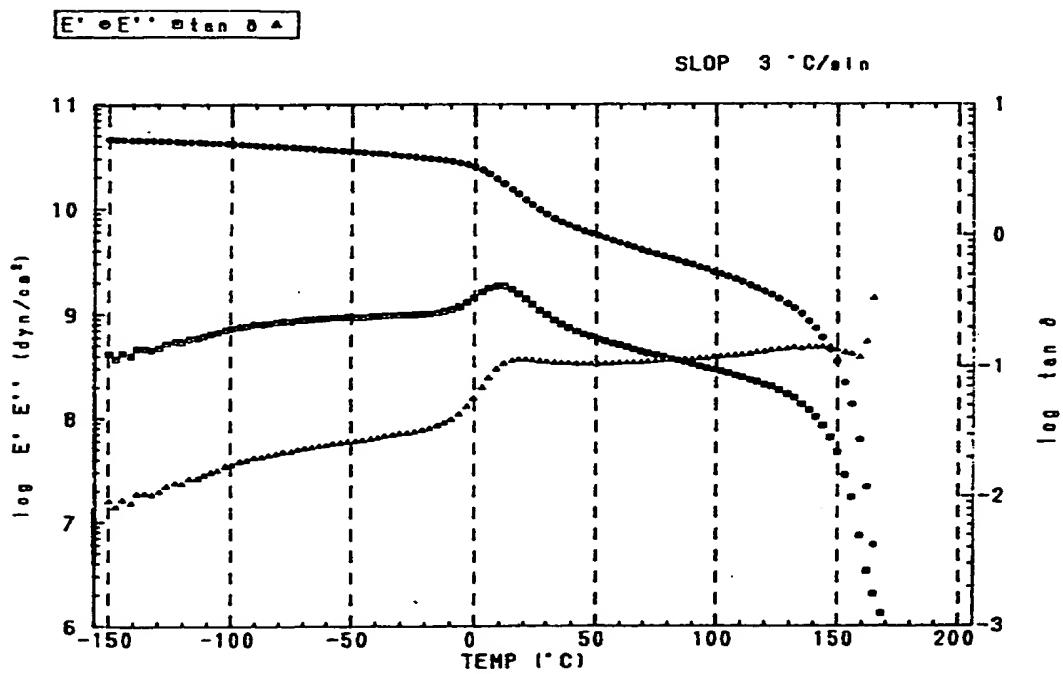
【図3】



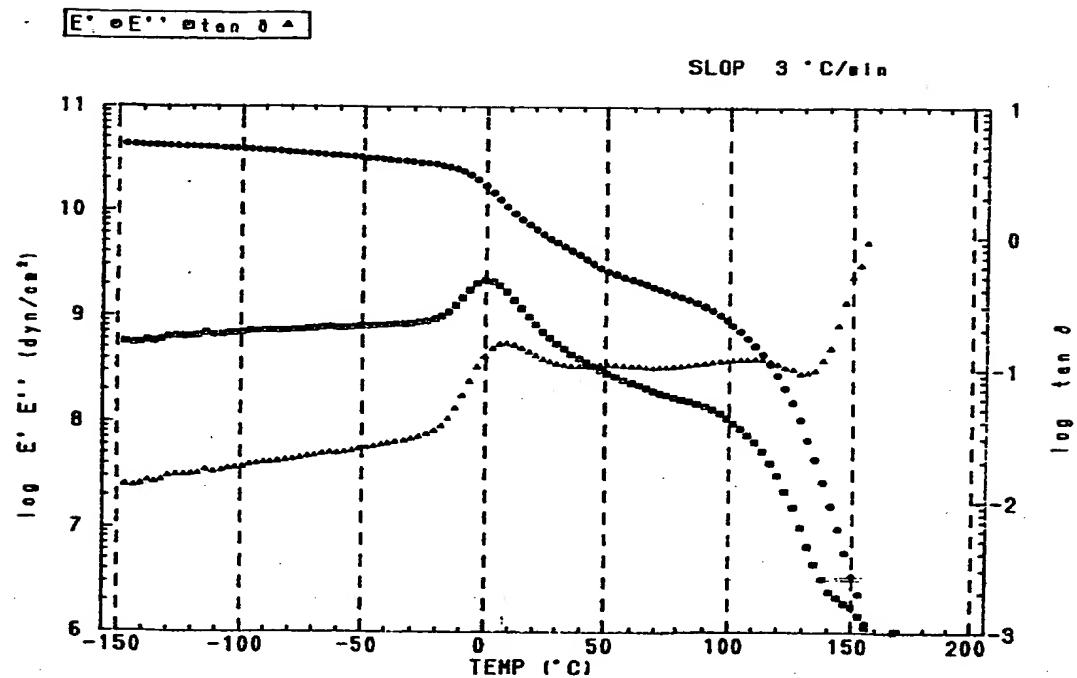
【図4】



【図5】

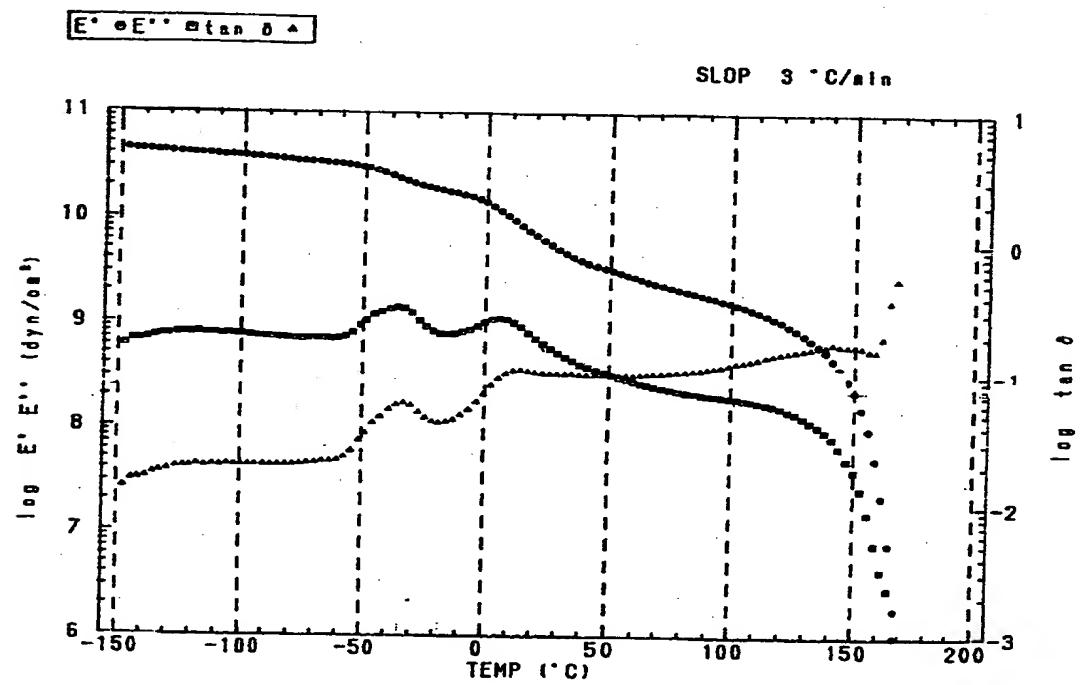


【図 6】

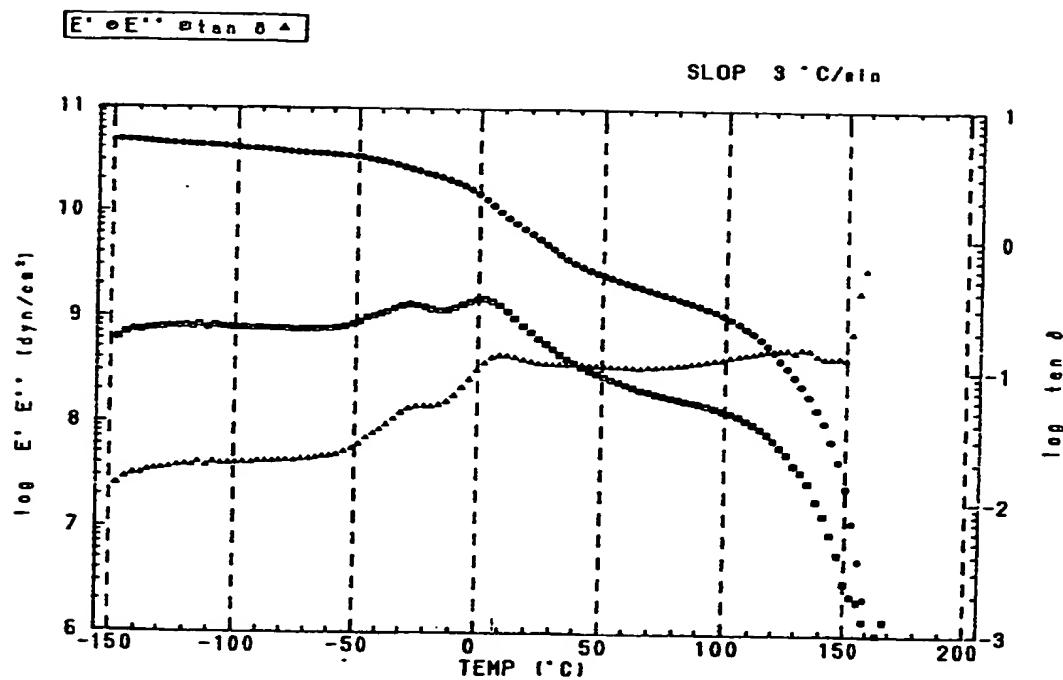


【図 7】

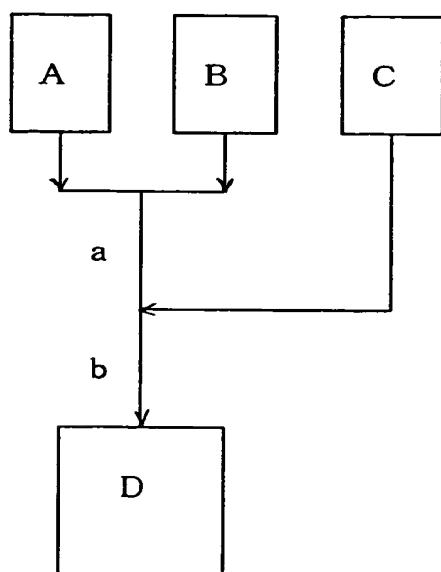
【図 7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子量が100,000以上で、汎用成形品を製造することに適し、機械的物性、耐衝撃性、熱的物性、透明性、成形性等のバランスの優れたプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

【解決手段】 ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメント含有量が5重量%～100重量%未満であり、エチレン含有量が2～95重量%であり、(a)ポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントとが化学的に結合しており、(b)チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、ポリプロピレンセグメント及びポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントを合成することを特徴とするプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 596032100
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
【氏名又は名称】 チッソ石油化学株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 396020800
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】 595079342
【住所又は居所】 石川県能美郡辰口町旭台1-50 大学宿舎A-3
5

寺野 稔

【代理人】 申請人

【識別番号】 100090491
【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル
三浦特許事務所

【氏名又は名称】 三浦 良和

出願人履歴情報

識別番号 [596032100]

1. 変更年月日 1996年 3月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号

氏 名 チッソ石油化学株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 科学技術振興事業団

出願人履歴情報

識別番号 [595079342]

1. 変更年月日 1996年 8月21日

[変更理由] 住所変更

住 所 石川県能美郡辰口町旭台1-50 大学宿舎A-35
氏 名 寺野 稔